



Ifu

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of: **WAKABAYASHI, Hideaki, et al.**

Group Art Unit: 1711

Serial No.: 10/608,546

Examiner: Olga Asinovsky

Filed: June 30, 2003

P.T.O. Confirmation No.: 7260

For. **MODIFIED POLYPROPYLENE AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME**

**SUBMISSION OF CERTIFIED COPY OF PRIORITY DOCUMENT UNDER 35 USC 119**

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Date: November 30, 2004

Sir:

The claim for foreign priority under 35 USC §119 of the foreign application **Japanese Appln. No. 2002-191288, filed June 28, 2002**, was made in this application on June 30, 2003.

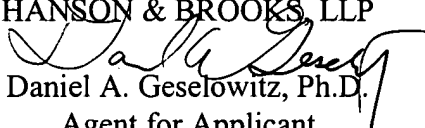
In support of this claim, the requisite certified copy of said original foreign application is filed herewith.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the applicants have complied with the requirements of 35 U.S.C. 119 and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of said certified copy.

In the event that any fees are due in connection with this paper, please charge our Deposit Account No. 01-2340.

Respectfully submitted,

ARMSTRONG, KRATZ, QUINTOS,  
HANSON & BROOKS, LLP

  
Daniel A. Geselowitz, Ph.D.

Agent for Applicant

Reg. No. 42,573

DAG/mla  
Atty. Docket No. **030758**  
Suite 1000  
1725 K Street, N.W.  
Washington, D.C. 20006  
(202) 659-2930



**23850**

PATENT TRADEMARK OFFICE

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office.

出願年月日 2002年 6月28日  
Date of Application:

出願番号 特願2002-191288  
Application Number:  
[ST. 10/C]: [JP 2002-191288]

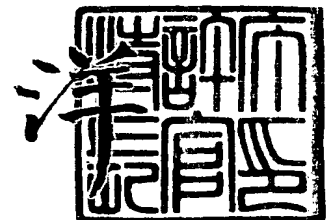
願 人 東燃化学株式会社  
Applicant(s):

CERTIFIED COPY OF  
PRIORITY DOCUMENT

2004年11月18日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小川



出証番号 出証特2004-3105144

【書類名】 特許願

【整理番号】 2002P027

【提出日】 平成14年 6月28日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08L 23/00

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県横浜市港北区下田町 5 - 8 - 2 4 1

    【氏名】 若林 秀哲

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県横浜市港北区下田町 5 - 8 - 2 4 3

    【氏名】 尾崎 裕之

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県横浜市磯子区汐見台 1 - 5 - 1 5 0 4 - 4 2 2

    【氏名】 今西 邦彦

【発明者】

    【住所又は居所】 埼玉県川越市並木 2 7 2 - 1 6

    【氏名】 石原 毅

【発明者】

    【住所又は居所】 埼玉県さいたま市辻 1 - 2 3 - 8 - 4 0 6

    【氏名】 堀井 政利

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都大田区山王 2 - 6 - 6 - 3 0 4

    【氏名】 植木 聰

【特許出願人】

    【識別番号】 000221627

    【氏名又は名称】 東燃化学株式会社

    【代表者】 工藤 保男

## 【代理人】

【識別番号】 100106596

【住所又は居所】 東京都豊島区東池袋三丁目 9 番 7 号 東池袋織本ビル 6  
階 河備国際特許事務所

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 河備 健二

【電話番号】 03(5979)7501

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 052490

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9700700

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

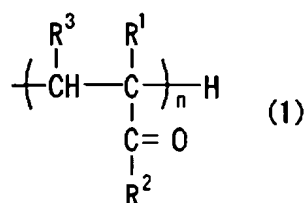
【発明の名称】 変性ポリプロピレン及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】  $^{13}\text{C}$ -NMRで測定したラセミダイアド  $[r]$  の値が 0.51～0.88 であり、重量平均分子量 (Mw) が 5,000～400,000 であるポリプロピレンに、下記一般式 (1) で表されるユニットがグラフト結合していることを特徴とする変性ポリプロピレン。

一般式 (1)

【化 1】



(式中、 $\text{R}^1$  は H、又は  $\text{C}_1 \sim 10$  のアルキル基； $\text{R}^2$  は  $\text{OR}^4$ 、Cl、Br、F 若しくは I から選択されるハロゲン、 $\text{NR}^1_2$  又は  $\text{R}^5 - \text{NR}^1_2$  基； $\text{R}^3$  は H、又は  $-\text{COR}^2$  基である。

ここで、 $\text{R}^4$  は H、又はハロゲンを有しうる  $\text{C}_1 \sim 10$  のアルキル基；アルキル置換基を有しうる芳香族基； $-(\text{CH}_2)_a - \text{O} - \text{P}(\text{O})(\text{OR}^1)_2$ 、又は  $-(\text{CH}_2)_a - \text{O} - \text{P}(\text{O})(\text{O}^-)(\text{O} - (\text{CH}_2)_b - \text{N}^+\text{R}^1_3)$  ( $a$  及び  $b$  は夫々 1～5 の整数)；Li、Na、又は K から選択されるアルカリ金属 M； $\text{C}_5 \sim 10$  の脂環式炭化水素；グリシジル基； $\text{R}^5 - \text{COCR}^1 = \text{CH}_2$ ； $\text{R}^5\text{OR}^1$ ； $\text{R}^5\text{Si}(\text{OR}^1)_3$ 、或いは  $\text{R}^5 - \text{NCO}$  を示し、また、 $\text{R}^5$  は  $\text{C}_1 \sim 10$  のアルキレン基若しくは  $-(\text{CH}_2)_q - \text{O}-$   $r$  であり、 $q$  及び  $r$  は夫々 1～5 の整数を示す。

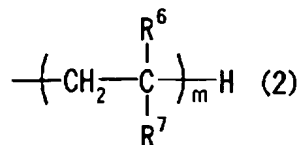
さらに、 $n$  は 1～500 であるが、ポリプロピレン 1 分子あたり該ユニットが 2 以上存在する場合、 $n$  の合計は 2～500 である。)

【請求項 2】  $^{13}\text{C}$ -NMRで測定したラセミダイアド  $[r]$  の値が 0.51～0.88 であり、重量平均分子量 (Mw) が 5,000～400,000 であるポリプロピレンに、下記一般式 (2) で表されるユニットがグラフト結合

していることを特徴とする変性ポリプロピレン。

一般式 (2)

【化 2】



(式中、 $\text{R}^6$  は H、若しくは  $\text{C}_1 \sim 10$  のアルキル基、又は Cl、Br、F 若しくは I から選択されるハロゲン； $\text{R}^7$  は  $\text{Ar}-\text{X}'$ 、 $\text{OCO}-\text{R}^6$ 、 $\text{CHO}$ 、 $\text{COR}^6$ 、 $\text{CN}$ 、ピリジル基、ピロリドニル基、 $\text{Si}(\text{OR}^1)_3$ 、 $\text{C}_1 \sim 10$  のハロゲン化アルキル、ハロゲン、 $\text{OR}^6$ 、 $\text{OSO}_3\text{M}$  或いは  $\text{NH}-\text{CO}-\text{R}^6$  である。

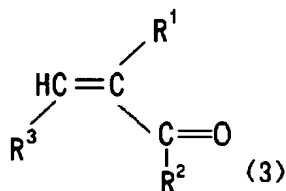
ここで、 $\text{X}'$  は  $\text{R}^6$ 、 $\text{OH}$ 、 $\text{COOH}$ 、 $\text{NH}_2$ 、 $\text{CN}$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{C}_1 \sim 10$  のハロゲン化アルキル、 $\text{CH}=\text{CH}_2$ 、又は  $\text{OCO}-\text{R}^6$  のいずれか、 $\text{R}^1$  は H、又は  $\text{C}_1 \sim 10$  のアルキル基、M は前記のアルカリ金属である。

さらに、m は 1 ～ 500 であるが、ポリプロピレン 1 分子あたり該ユニットが 2 以上存在する場合、m の合計は 2 ～ 500 である。)

【請求項 3】 均一系の金属錯体触媒により重合された、 $^{13}\text{C}$ -NMR で測定したラセミダイアド [r] の値が 0.51 ～ 0.88 で、重量平均分子量 ( $\text{Mw}$ ) が 5,000 ～ 400,000 であるポリプロピレンを、ラジカル反応開始剤の存在下、一般式 (3) で表される化合物の少なくとも 1 種と反応させることを特徴とする請求項 1 に記載の変性ポリプロピレンの製造方法。

一般式 (3)

【化 3】

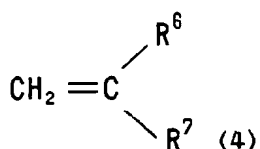


(式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  及び  $\text{R}^3$  は前記と同じである。)

【請求項 4】 均一系の金属錯体触媒により重合された、 $^{13}\text{C}$ -NMR で測定したラセミダイアド  $[r]$  の値が  $0.51 \sim 0.88$  で、重量平均分子量 ( $M_w$ ) が  $5,000 \sim 400,000$  であるポリプロピレンを、ラジカル反応開始剤の存在下、一般式 (4) で表される化合物の少なくとも 1 種と反応させることを特徴とする請求項 2 に記載の変性ポリプロピレンの製造方法。

一般式 (4)

【化 4】



(式中、 $\text{R}^6$  及び  $\text{R}^7$  は前記と同じである。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、変性ポリプロピレン及びその製造方法に関する。更に詳しくは、ラセミダイアド  $[r]$  の値が特定範囲にあるポリプロピレンを、(メタ)アクリル酸、その誘導体、或いはスチレン誘導体などの化合物で変性した、有機溶剤に対する良好な溶解性、ポリプロピレン系材料への親和性及び熱的安定性をバランス良く備えた変性ポリプロピレン及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

通常のポリプロピレンやポリエチレンなどのポリオレフィン、結晶性が高いこと及び無極性であることから、他の基材、例えば、スチレン樹脂、アクリル樹脂や酢酸ビニル樹脂などと親和性がほとんどない。そのため、これら樹脂どうしのブレンド、塗装や接着、印刷が困難であるという問題がある。

【0003】

この問題を解決するため、溶剤への溶解性、ポリプロピレン系材料との親和性及び熱的安定性の 3 つの性能をバランス良く備えた変性ポリプロピレンの開発が

必要とされている。

#### 【 0 0 0 4 】

ところで、結晶性の高いポリプロピレンに塩素や無水マレイン酸などの官能基を導入したポリマーが開発されているが、これらの官能基を導入したポリマーは、一般的に溶剤への溶解性が十分ではなく、使用しにくいという問題があった。

#### 【 0 0 0 5 】

そこで、溶剤への溶解性を向上させるため、ベースのポリマーとして、低分子量のアイソタクチックなポリプロピレン、並びにプロピレンを他の  $\alpha$ -オレフィンと共重合したコポリマーなどを採用することが検討されている。

#### 【 0 0 0 6 】

例えば、特開平 1 1 - 1 0 0 4 1 2 号公報では、極めて高い剛性、耐熱性を示す分子量分布の狭い高立体規則性のアイソタクチック・ポリプロピレンが提案され、また、特開 2 0 0 1 - 1 4 6 5 6 5 号公報では、非晶性ポリオレフィン（アイソタクチック・ポリプロピレンや、プロピレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体）にラジカル重合性不飽和物及び官能基を有するラジカル重合性不飽和物をグラフト重合して得た樹脂組成物が提案されている。

#### 【 0 0 0 7 】

しかしながら、特開平 1 1 - 1 0 0 4 1 2 号公報に記載されたような高規則性アイソタクチック・ポリプロピレンは、通常たとえ低分子量にしても、溶剤への溶解性が不十分である。また、特開 2 0 0 1 - 1 4 6 5 6 5 号公報によれば、溶解性、トップコートとの層間付着性、耐候性を向上できるものの、ポリオレフィンがアイソタクチック・ポリプロピレンである場合は、熱的安定性、溶剤に対する溶解性が低く、一方、プロピレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体である場合には、ポリプロピレン材料との親和性が充分とはいえず、いずれも満足すべき特性が得られない。

#### 【 0 0 0 8 】

一方、特開平 2 - 4 1 3 0 5 号公報には、重合体主鎖の構造が 8 0 % 以上、特に 9 5 % 以上のラセミダイアドからなる、高度に結晶性であるシンジオタクチック・ポリプロピレンが提案されている。また、特開平 4 - 3 4 8 1 1 4 号公報に



は、シンジオタクチック・ポリプロピレンの変性が提案されているが、結晶性が高いシンジオタクチック・ポリプロピレンを使用しているため、室温での溶剤への十分な溶解性が得られていない。

#### 【0009】

また、熱安定性は、シンジオタクチック・ポリプロピレンがアイソタクチック・ポリプロピレンよりも良いことが、例えば、“Macromol. Rapid Commun.” H. Mori et al., 18, 157-161 (1997) に記載されている。さらに、前記特開平4-348114号公報には、シンジオタクチック・ポリプロピレンがアイソタクチック・ポリプロピレンよりも変性時の分子量の低下が少ないという記載があり、熱的安定性が良好であることが知られている。

#### 【0010】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、上記のような状況に鑑み、ラセミダイアド[r]値が特定範囲にあるポリプロピレンを、(メタ)アクリル酸、その誘導体、或いはスチレン誘導体など化合物(以下、変性剤ということがある)と反応させ、種々の官能基を導入することで、有機溶剤に対する溶解性、ポリプロピレン系材料への親和性及び熱的安定性をバランス良く備えた変性ポリプロピレン及びその製造方法を提供することにある。

#### 【0011】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、ポリプロピレンの主鎖の構造に着目し、重合体のシンジオタクチック性の度合を示すラセミダイアド[r]値が0.51~0.88であるポリプロピレンを、ラジカル反応開始剤の存在下、(メタ)アクリル酸、その誘導体、スチレン誘導体などの化合物と反応させ、官能基を特定量有するポリプロピレンに変性したところ、有機溶剤に対する溶解性、ポリプロピレン系材料との親和性及び熱的安定性がバランス良く備わった変性ポリプロピレンが得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

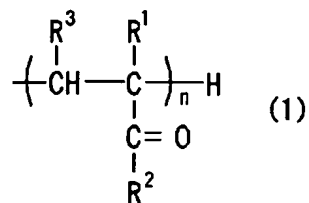
## 【0012】

すなわち、本発明の第1の発明によれば、 $^{13}\text{C}$ -NMRで測定したラセミダイアド [r] の値が0.51～0.88であり、重量平均分子量 (Mw) が5,000～400,000であるポリプロピレンに、下記一般式 (1) で表されるユニットがグラフト結合していることを特徴とする変性ポリプロピレンが提供される。

一般式 (1)

## 【0013】

【化5】



## 【0014】

(式中、 $\text{R}^1$  はH、又は $\text{C}_1 \sim 10$ のアルキル基； $\text{R}^2$  は $\text{OR}^4$ 、 $\text{Cl}$ 、 $\text{Br}$ 、 $\text{F}$ 若しくは $\text{I}$ から選択されるハロゲン、 $\text{NR}^1_2$ 又は $\text{R}^5 - \text{NR}^1_2$ 基； $\text{R}^3$  はH、又は $-\text{COR}^2$ 基である。

ここで、 $\text{R}^4$  はH、又はハロゲンを有しうる $\text{C}_1 \sim 10$ のアルキル基；アルキル置換基を有しうる芳香族基； $-(\text{CH}_2)_a - \text{O} - \text{P}(\text{O})(\text{OR}^1)_2$ 、又は $-(\text{CH}_2)_a - \text{O} - \text{P}(\text{O})(\text{O}^-)(\text{O} - (\text{CH}_2)_b - \text{N}^+\text{R}^1_3)$  ( $a$ 及び $b$ は夫々1～5の整数)； $\text{Li}$ 、 $\text{Na}$ 、又は $\text{K}$ から選択されるアルカリ金属 $\text{M}$ ； $\text{C}_5 \sim 10$ の脂環式炭化水素；グリシジル基； $\text{R}^5 - \text{COCR}^1 = \text{CH}_2$ ； $\text{R}^5\text{OR}^1$ ； $\text{R}^5\text{Si}(\text{OR}^1)_3$ 、或いは $\text{R}^5 - \text{NCO}$ を示し、また、 $\text{R}^5$ は $\text{C}_1 \sim 10$ のアルキレン基若しくは $-(\text{CH}_2)_q - \text{O}-$ であり、 $q$ 及び $r$ は夫々1～5の整数を示す。

さらに、 $n$ は1～500であるが、ポリプロピレン1分子あたり該ユニットが2以上存在する場合、 $n$ の合計は2～500である。)

## 【0015】

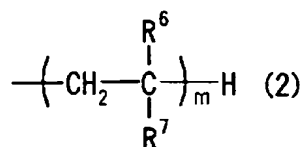
また、本発明の第2の発明によれば、 $^{13}\text{C}$ -NMRで測定したラセミダイア

ド [r] の値が 0.51～0.88 であり、重量平均分子量 (Mw) が 5,000～400,000 であるポリプロピレンに、下記一般式 (2) で表されるユニットがグラフト結合していることを特徴とする変性ポリプロピレンが提供される。

一般式 (2)

【0016】

【化 6】



【0017】

(式中、R<sup>6</sup> は H、若しくは C<sub>1</sub>～10 のアルキル基、又は Cl、Br、F 若しくは I から選択されるハロゲン；R<sup>7</sup> は Ar-X'、OCO-R<sup>6</sup>、CHO、COR<sup>6</sup>、CN、ピリジル基、ピロリドニル基、Si(OR<sup>1</sup>)<sub>3</sub>、C<sub>1</sub>～10 のハロゲン化アルキル、ハロゲン、OR<sup>6</sup>、OSO<sub>3</sub>M 或いは NH-CO-R<sup>6</sup> である。

ここで、X' は R<sup>6</sup>、OH、COOH、NH<sub>2</sub>、CN、NO<sub>2</sub>、C<sub>1</sub>～10 のハロゲン化アルキル、CH=CH<sub>2</sub>、又は OCO-R<sup>6</sup> のいずれか、R<sup>1</sup> は H、又は C<sub>1</sub>～10 のアルキル基、M は前記のアルカリ金属である。

さらに、m は 1～500 であるが、ポリプロピレン 1 分子あたり該ユニットが 2 以上存在する場合、m の合計は 2～500 である。)

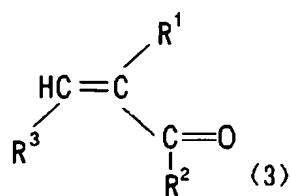
【0018】

一方、本発明の第 3 の発明によれば、第 1 の発明において、均一系の金属錯体触媒により重合された、<sup>13</sup>C-NMR で測定したラセミダイアド [r] の値が 0.51～0.88 で、重量平均分子量 (Mw) が 5,000～400,000 であるポリプロピレンを、ラジカル反応開始剤の存在下、一般式 (3) で表される化合物の少なくとも 1 種と反応させることを特徴とする変性ポリプロピレンの製造方法が提供される。

一般式 (3)

【0019】

【化7】



(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は前記と同じである。)

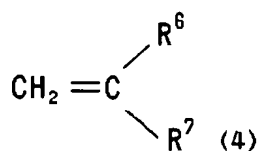
【0020】

また、本発明の第4の発明によれば、第2の発明において、均一系の金属錯体触媒により重合された、<sup>13</sup>C-NMRで測定したラセミダイアド[r]の値が0.51～0.88で、重量平均分子量(M<sub>w</sub>)が5,000～400,000であるポリプロピレンを、ラジカル反応開始剤の存在下、一般式(4)で表される化合物の少なくとも1種と反応させることを特徴とする変性ポリプロピレンの製造方法が提供される。

一般式 (4)

【0021】

【化8】



(式中、R<sup>6</sup>及びR<sup>7</sup>は前記と同じである。)

【0022】

本発明の好ましい態様としては、次のものが包含される。

(1) 本発明の第1の発明において、一般式(1)のnが1～300であることを特徴とする変性ポリプロピレン。

(2) 本発明の第1の発明において、一般式(1)で表されるユニットが(メタ)アクリル酸、そのアルキルエステル又はグリシジルエステルに由来するユニッ

トであることを特徴とする変性ポリプロピレン。

(3) 本発明の第1の発明において、一般式(1)で表されるユニットが(メタ)アクリル酸のアルカリ金属塩、又はそのハロゲン化物に由来するユニットであることを特徴とする変性ポリプロピレン。

(4) 本発明の第1の発明において、一般式(1)で表されるユニットがOH基あるいはアルコキシ基、アミノ基又はイソシアネート基のいずれかを含む(メタ)アクリル酸誘導体に由来するユニットであることを特徴とする変性ポリプロピレン。

(5) 本発明の第2の発明において、一般式(2)の $m$ が1～300であることを特徴とする変性ポリプロピレン。

(6) 本発明の第2の発明において、一般式(2)で表されるユニットがスチレン誘導体に由来するユニットであることを特徴とする変性ポリプロピレン。

(7) 本発明の第2の発明において、一般式(2)で表されるユニットがビニル化合物又は不飽和ジカルボン酸に由来するユニットであることを特徴とする変性ポリプロピレン。

(8) 本発明の第1～4の発明において、ポリプロピレンの重量平均分子量( $M_w$ )が10,000～250,000であることを特徴とする変性ポリプロピレン又はその製造方法。

(9) 本発明の第1～4の発明において、ポリプロピレンの分子量分布( $M_w/M_n$ )が1.01～3.00であることを特徴とする変性ポリプロピレン又はその製造方法。

(10) 本発明の第1～4の発明において、ポリプロピレンのラセミダイアド $[r]$ 値が0.55～0.84であることを特徴とする変性ポリプロピレン又はその製造方法。

(11) 本発明の第3の発明において、一般式(3)で表される化合物が(メタ)アクリル酸、そのアルキルエステル又はグリシジルエステルであることを特徴とする変性ポリプロピレンの製造方法。

(12) 本発明の第3の発明において、一般式(3)で表される化合物が(メタ)アクリル酸のアルカリ金属塩、又はそのハロゲン化物であることを特徴とする

変性ポリプロピレンの製造方法。

(13) 本発明の第3の発明において、一般式(3)で表される化合物がOH基あるいはアルコキシ基、アミノ基又はイソシアネート基のいずれかを含有(メタ)アクリル酸誘導体であることを特徴とする変性ポリプロピレンの製造方法。

(14) 本発明の第4の発明において、一般式(4)で表される化合物がスチレン誘導体であることを特徴とする変性ポリプロピレンの製造方法。

(15) 本発明の第4の発明において、一般式(4)で表される化合物がビニル化合物又は不飽和ジカルボン酸であることを特徴とする変性ポリプロピレンの製造方法。

(16) 本発明の第3又は4の発明において、均一系の金属錯体触媒がバナジウム錯体と有機アルミニウム化合物からなる触媒であることを特徴とする変性ポリプロピレンの製造方法。

(17) 本発明の第3又は4の発明において、ポリプロピレンを有機溶媒に溶解させてから、一般式(3)又は(4)で表される化合物と反応させることを特徴とする変性ポリプロピレンの製造方法。

(18) 本発明の第1又は2の変性ポリプロピレンを含んでなる塗料、表面改質剤、プライマー、コーティング剤、インキ、接着剤、又は相溶化剤。

#### 【0023】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明の変性ポリプロピレン及びその製造方法について各項目毎に詳細に説明する。

#### 【0024】

##### 1. ベースポリマー (ポリプロピレン)

本発明において、変性ポリプロピレンのベースポリマーとしては、 $^1\text{H}$ -NMRで測定したラセミダイアド[r]値が0.51~0.88の範囲にある立体規則性ポリプロピレンが用いられる。

#### 【0025】

立体規則性ポリプロピレンには、とりうる立体繰返し単位が3通りあって、夫々アイソタクチック・ポリプロピレン、シンジオタクチック・ポリプロピレン、

或いはアタクチック・ポリプロピレンと呼ばれている。

#### 【0026】

アイソタクチック・ポリプロピレンは、重合体の主鎖を通る仮想的な平面の同じ側に、連続する単量体単位の第三炭素原子に結合しているメチル基を有し、即ちメチル基が総て同平面の上方又は下方にあるもの；シンジオタクチック・ポリプロピレンは、不斉炭素原子の鏡像的形態を有する単量体単位が、高分子主鎖中で互いに交互に且つ規則正しく続いているという独特な立体化学的構造を有しているもの；アタクチック・ポリプロピレンは、不斉炭素原子の鏡像的形態を有する単量体単位が、高分子主鎖中でランダムになっているものである。

#### 【0027】

本発明で規定したラセミダイアド  $[r]$  値は、ポリプロピレンの立体規則性の指標（平面の交互にある連続したメチル基を表す指標）であり、ポリプロピレンのシンジオタクチック性の度合を表すものである。

#### 【0028】

例えば、ラセミダイアド  $[r]$  値が1、即ち100%の場合には、そのポリプロピレンは、全てシンジオタクチック・ポリプロピレンとなる。尚、本発明で規定したラセミダイアド  $[r]$  値は、当業者に周知の方法、即ち $^{13}\text{C}$ -NMRで測定した立体規則性の構造に起因するピーク強度の積分値から得ることができる。

#### 【0029】

本発明は、ポリプロピレンのラセミダイアド  $[r]$  値が0.51～0.88の範囲にあることが必要であり、好ましくは0.55～0.84、特に好ましくは0.60～0.84である。ラセミダイアド  $[r]$  値が0.51未満であると、熱的安定性が不十分であり、一方、ラセミダイアド  $[r]$  値が0.89以上になると有機溶剤に対する溶解性が低下する。

#### 【0030】

$^{13}\text{C}$ -NMRで測定したラセミダイアド  $[r]$  値が0.51～0.88の範囲にあるポリプロピレンの製造方法としては、ラセミダイアド  $[r]$  値をこの範囲内に収めるうる製造方法であれば、特に限定されない。

## 【0031】

通常は、均一系の金属錯体触媒を用い、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の飽和脂肪族炭化水素；シクロプロパン、シクロヘキサン等の飽和脂環式炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；或いは THF 等の溶剤中でプロピレンを重合する。

## 【0032】

均一系の金属錯体触媒とは、有機金属化合物及び有機アルミニウム化合物からなる触媒であるか、酸素、窒素等のヘテロ原子を含む有機化合物と遷移金属からなる金属錯体であり、例えば、

- ①バナジウム錯体と有機アルミニウム化合物からなる触媒、
- ②チタン、ジルコニウム、ハフニウムからなる群から選ばれる金属のシクロアルカジェニル基あるいはその誘導体を 1 つとアルコキシ基あるいはアルキルアミノ基の少なくとも 1 つを有する化合物と、アルミノキサン類、ホウ素化合物又は有機アルミニウム化合物からなる触媒、
- ③ 2 架橋性メタロセン化合物と、アルミノキサン類、ホウ素化合物又は有機アルミニウム化合物からなる触媒、
- ④ニッケル、パラジウム等のジイミン錯体と、アルミノキサン類からなる触媒、
- ⑤チタン、ジルコニウム、ハフニウム等のフェノキシイミン錯体と、アルミノキサン類からなる触媒、
- ⑥チタン等のピロールイミン錯体と、アルミノキサン類からなる触媒が挙げられる。

## 【0033】

上記①のバナジウム錯体と有機アルミニウム化合物からなる触媒において、バナジウム錯体としては、例えば、Makromol. Chem. 180、57-64 (1979) に記載されている触媒が挙げられ、具体的には、VOCl<sub>3</sub>、VC1<sub>4</sub>、V (アセチルアセトナート)<sub>3</sub>、V (2-メチル-1, 3-ブタンジオナート)<sub>3</sub>、V (1, 3-ブタンジオナート)<sub>3</sub>、VO (アセチルアセトナート)<sub>2</sub>、VOCl<sub>2</sub> (アセチルアセトナート)、VOCl (アセチルアセトナート)



2、 $VO(OR)_3$ 、等が挙げられる。その他、アルキルイミド、或いはアールイミドなどの配位子を有する一般式(5)及び(6)のようなバナジウム化合物も挙げられる。

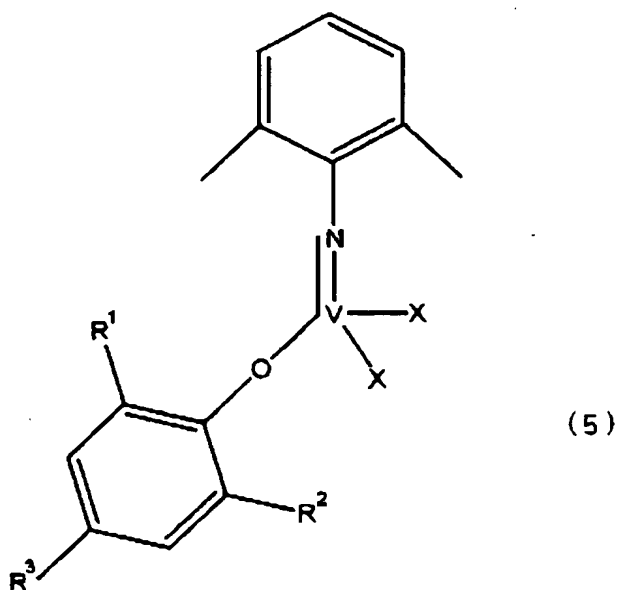
【0034】

有機アルミニウム化合物としては、例えばジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド、ジエチルアルミニウムアイオダイド、ジイソブチルアルミニウムクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、イソブチルアルミニウムジクロリド等のアルキルアルミニウムハライド類；メチルアルミノキサン等のアルミノキサン類が挙げられる。

一般式(5)

【0035】

【化9】



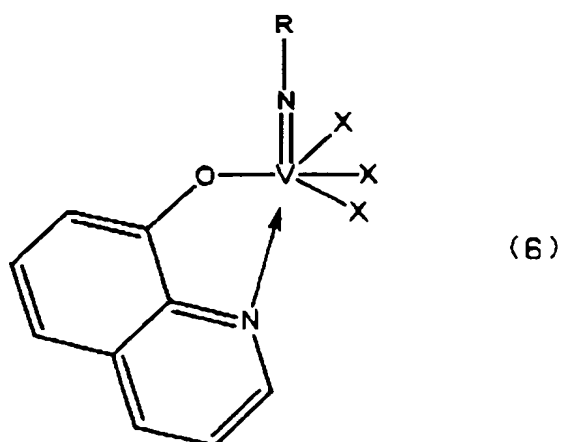
【0036】

(式中、XはF、Cl、Br、Iまたは炭素数1～3のアルキル基； $R^1 \sim R^3$ は、それぞれ炭素数1～4のアルキル基を示す。)

一般式(6)

【0037】

【化10】



【0038】

(式中、XはF、Cl、Br、Iまたは炭素数1～3のアルキル基；Rは、炭素数1～4のアルキル基を示す。)

【0039】

上記成分の使用量は、プロピレン1モル当り、バナジウム錯体が $1 \times 10^{-5}$ ～0.1モル、好ましくは $1 \times 10^{-4}$ ～ $5 \times 10^{-2}$ モルであり、有機アルミニウム化合物が $1 \times 10^{-4}$ ～0.1モル、好ましくは $5 \times 10^{-3}$ ～0.05モルである。

【0040】

反応溶媒としては、重合反応に対して不活性で、かつ重合時に液状な溶媒を用いるのが望ましく、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の飽和脂肪族炭化水素；シクロプロパン、シクロヘキサン等の飽和脂環式炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素等が挙げられる。

【0041】

また、①の触媒には、必要に応じて電子供与体を添加することもでき、電子供与体としては、アルコール類、フェノール類、ケトン類、アルデヒド類、カルボン酸、マロン酸、有機酸もしくは無機酸のエステル類、モノエーテル、ジエーテルもしくはポリエーテル等の含酸素電子供与体や、アンモニア、アミン、ニトリル、イソシアネート等の含窒素電子供与体を挙げることができる。電子供与体の使用量は、バナジウム錯体1モルに対して0.01～20モルである。

## 【0042】

重合反応は、 $-100 \sim 100^{\circ}\text{C}$ の温度で0.5～50時間、好ましくは $-80 \sim 50^{\circ}\text{C}$ で1～30時間、さらに好ましくは $-80 \sim -40^{\circ}\text{C}$ で1～15時間行われる。得られるポリプロピレンの分子量、分子量分布及び収量は、反応温度及び反応時間をコントロールすることにより調節でき、反応温度を $-30^{\circ}\text{C}$ 以下にすれば、単分散に近い分子量分布を持つポリプロピレンを得ることができる。

## 【0043】

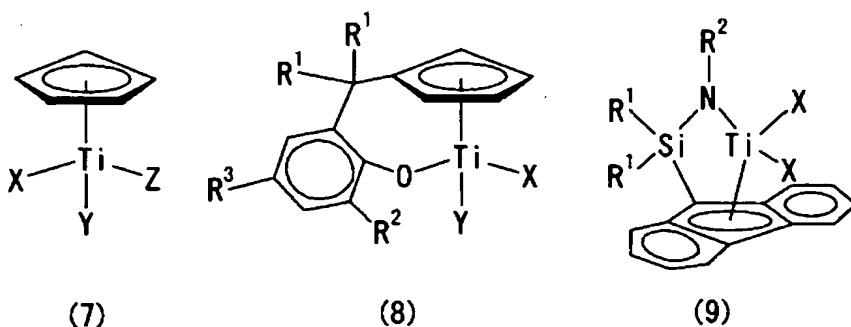
前記②の触媒において、チタン、ジルコニウム、ハフニウムからなる群から選ばれる金属のシクロアルカジェニル基あるいはその誘導体を1つとアルコキシ基あるいはアルキルアミノ基の少なくとも1つ有する化合物としては、一般式(7)～(9)に示すような化合物が挙げられる。例えば、一般式(7)で表される化合物としては、 $\text{CpTi}(\text{OMe})_3$ 、 $\text{CpTi}(\text{OEt})_3$ 、 $\text{CpTi}(\text{OiPr})_3$ 、 $\text{CpTi}(\text{OtBu})_3$ 、 $\text{CpTi}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$ 、 $\text{CpTi}(2\text{-Me-OC}_6\text{H}_4)_3$ 、 $\text{CpTi}(2\text{-Et-OC}_6\text{H}_4)_3$ 、 $\text{CpTi}(2\text{-Pr-OC}_6\text{H}_4)_3$ 、 $\text{CpTi}(2\text{-tBu-OC}_6\text{H}_4)_3$ 、 $\text{CpTi}(2,6\text{-Me}_2\text{-OC}_6\text{H}_3)_3$ 、 $\text{CpTi}(2,6\text{-Et}_2\text{-OC}_6\text{H}_3)_3$ 、 $\text{CpTi}(2,6\text{-iPr}_2\text{-OC}_6\text{H}_3)_3$ 、 $\text{CpTi}(2,6\text{-tBu}_2\text{-OC}_6\text{H}_3)_3$ 、 $\text{CpTi}(2\text{-Me-6-tBu-OC}_6\text{H}_3)_3$ 、 $\text{CpTi}(3\text{-Me-6-tBu-OC}_6\text{H}_3)_3$ 、 $\text{CpTi}(\text{OMe})\text{Cl}_2$ 、 $\text{CpTi}(\text{OMe})_2\text{Cl}$ 、 $\text{CpTi}(\text{OC}_6\text{H}_5)\text{Cl}_2$ 、 $\text{CpTi}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}$ 、 $\text{CpTi}(\text{OMe})(\text{OC}_6\text{H}_5)\text{Cl}$ 、等が挙げられ、一般式(8)で表される化合物としては、 $(\text{Me}_2\text{C})\text{Cp}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{OTiCl}_2$ 、 $((\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C})\text{Cp}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{OTiCl}_2$ 、 $(\text{Me}_2\text{C})\text{Cp}(3\text{-Me-C}_6\text{H}_3)\text{OTiCl}_2$ 、 $(\text{Me}_2\text{C})\text{Cp}(5\text{-Me-C}_6\text{H}_3)\text{OTiCl}_2$ 、 $(\text{Me}_2\text{C})\text{Cp}(3\text{-tBu-C}_6\text{H}_3)\text{OTiCl}_2$ 、 $(\text{Me}_2\text{C})\text{Cp}(3,5\text{-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_2)\text{OTiCl}_2$ 、 $(\text{Me}_2\text{C})\text{Cp}(3,5\text{-tBu}_2\text{-C}_6\text{H}_2)\text{OTiCl}_2$ 、 $(\text{Me}_2\text{C})\text{Cp}(3\text{-Me-5-tBu-C}_6\text{H}_2)\text{OTiCl}_2$ 、 $(\text{Me}_2\text{C})\text{Cp}(3\text{-tBu-5-Me-C}_6\text{H}_2)\text{OTiCl}_2$ 、等が挙げられ、一般式(9)で表される化合物とし

では、 $\text{MeNSiMe}_2(\text{Flu})\text{TiCl}_2$ 、 $\text{tBuNSiMe}_2(\text{Flu})\text{TiCl}_2$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NSiMe}_2(\text{Flu})\text{TiCl}_2$ 、 $\text{tBuNSi}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{Flu})\text{TiCl}_2$ 、 $\text{tBuNSiMe}_2(\text{Flu})\text{TiMe}_2$ 、等が挙げられる。

一般式(7)～(9)

【0044】

【化11】



【0045】

(式中、X、Y、Zは、F、Cl、Br、若しくはIから選択されるハロゲン、 $\text{C}_1\sim 8$ の脂肪族炭化水素基、そのアルコキシ基、置換基を有しても良い $\text{C}_6\sim 14$ の芳香族炭化水素基、そのアルコキシ基； $\text{R}^1\sim \text{R}^3$ は、 $\text{C}_1\sim 8$ の脂肪族炭化水素基、置換基を有しても良い $\text{C}_6\sim 14$ の芳香族炭化水素基を示す。 $\text{R}^1\sim \text{R}^3$ 及びX、Y、Zは、それぞれ同時に同じであっても、異なっても良い。)

【0046】

アルミノキサン類としては、例えば、メチルアルミノキサン、エチルアルミノキサン、イソブチルアルミノキサン、及びこれらアルミノキサン中の未反応アルミニウム化合物を除去・精製した乾燥アルミノキサン等が挙げられる。なお、アルミノキサン類の代りにトリフェニルボラン、トリスペンタフルオロフェニルボラン、トリフェニルメチルトリスペンタフルオロボレート等のホウ素化合物、さらにジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド、ジイソブチルアルミニウムクロリド、ジオクチルアルミ

ニウムクロリド等の有機アルミニウム化合物を用いることもできる。

#### 【0047】

反応溶媒としては、重合反応に対して不活性で、かつ重合時に液状な溶媒を用いるのが望ましく、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の飽和脂肪族炭化水素；シクロプロパン、シクロヘキサン等の飽和脂環式炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素等が挙げられる。

#### 【0048】

チタン、ジルコニウム、ハフニウムからなる群から選ばれる金属のシクロアルカジエニル基あるいはその誘導体を1つとアルコキシ基あるいはアルキルアミノ基を少なくとも1つ有する化合物の使用量は、プロピレン1モル当り、 $1 \times 10^{-8} \sim 0.1$ モル、好ましくは $1 \times 10^{-7} \sim 5 \times 10^{-2}$ モルであり、アルミノキサン類、ホウ素化合物又は有機アルミニウム化合物が $1 \times 10^{-8} \sim 0.1$ モル、好ましくは $1 \times 10^{-7} \sim 0.05$ モルである。

重合反応は、 $-100 \sim 90^\circ\text{C}$ の温度で $0.5 \sim 100$ 時間、好ましくは $-50 \sim 50^\circ\text{C}$ で $1 \sim 50$ 時間行われる。

#### 【0049】

前記③の2架橋性メタロセン化合物と、アルミノキサン類、ホウ素化合物又は有機アルミニウム化合物からなる触媒において、2架橋性メタロセン化合物としては、例えば、一般式(10)で表される化合物が挙げられる。

#### 【0050】

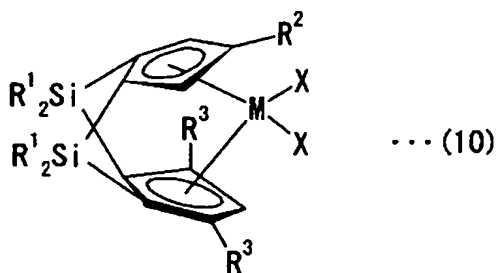
例えば、J. Am. Chem. Soc.、Vol. 121、No. 3、565 (1999)に記載されている化合物が挙げられ、具体的には、 $(1, 2-\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_3)_2\text{ZrCl}_2$ 、 $(1, 2-\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_3)(\eta^6-\text{C}_5\text{H}_2-3-\text{CH}_3)\text{ZrCl}_2$ 、 $(1, 2-\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_3)\{\eta^6-\text{C}_5\text{H}_2-3-\text{CH}(\text{CH}_3)_2\}\text{ZrCl}_2$ 、 $(1, 2-\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_3)\{\eta^5-\text{C}_5\text{H}-3, 5-(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2\}_2\text{ZrCl}_2$ 、 $(1, 2-\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_2-4-\text{CH}_3)\{\eta^5-\text{C}_5\text{H}-3, 5-(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2\}_2\text{ZrCl}_2$ 、 $(1, 2-\text{Me}_2\text{Si})_2\{\eta^5-\text{C}_6\text{H}_5-4-\text{CH}(\text{CH}_3)_3\}_2\{\eta^5-$

$-\text{C}_5\text{H}-3, 5-(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2\{\text{ZrCl}_2, (1, 2-\text{Me}_2\text{Si})_2\}\eta^5-\text{C}_5\text{H}_2-4-\text{Si}(\text{CH}_3)_3\}\{\eta^5-\text{C}_5\text{H}-3, 5-(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2\text{ZrCl}_2, (1, 2-(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si})_2\}\eta^5-\text{C}_5\text{H}_2-4-\text{Si}(\text{CH}_3)_3\}\{\eta^5-\text{C}_5\text{H}-3, 5-(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2\text{ZrCl}_2, (1, 2-\text{Me}_2\text{Si})_2\}\eta^5-\text{C}_5\text{H}_2-4-\text{Si}(\text{CH}_3)_3\}\{\eta^5-\text{C}_5\text{H}-3, 5-(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2\text{Zr}(\text{CH}_3)_2, (1, 2-\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_3)_2\text{HfCl}_2, (1, 2-\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_3)(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_2-3-\text{CH}_3)\text{HfCl}_2, (1, 2-\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_3)_2\text{TiCl}_2, (1, 2-\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_3)(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_2-3-\text{CH}_3)\text{TiCl}_2,$   
 等が挙げられる。

一般式 (10)

【0051】

【化12】



【0052】

(式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ は、それぞれH若しくは $\text{C}_1 \sim 8$ の脂肪族炭化水素基を示す。  
 $\text{X}$ は、ハロゲン、 $\text{C}_1 \sim 8$ の脂肪族炭化水素基、 $\text{C}_6 \sim 10$ の芳香族炭化水素基を示す。  
 $\text{M}$ は、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Zr}$ 、 $\text{Hf}$ のいずれかの金属である。 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ は、同時に同じであっても、異なっても良い。)

【0053】

また、アルミノキサン類、ホウ素化合物及び有機アルミニウム化合物は、②で記載したものをを用いることができる。

上記成分の使用量は、プロピレン1モル当り、2架橋性メタロセン化合物が5

$1.0 \times 10^{-7} \sim 5.0 \times 10^{-3}$  モル、好ましくは  $1.0 \times 10^{-6} \sim 1.0 \times 10^{-4}$  モルであり、有機アルミニウム化合物が  $1.0 \times 10^{-5} \sim 5.0$  モル、好ましくは  $1.0 \times 10^{-3} \sim 0.1$  モルである。

【0054】

反応溶媒としては、重合反応に対して不活性で、かつ重合時に液状の溶媒を用いるのが望ましく、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の飽和脂肪族炭化水素；シクロプロパン、シクロヘキサン等の飽和脂環式炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素等が挙げられる。

重合反応は、 $-100 \sim 90^\circ\text{C}$  の温度で  $0.1 \sim 100$  時間、好ましくは  $-60 \sim 50^\circ\text{C}$  で  $1 \sim 50$  時間行われる。

【0055】

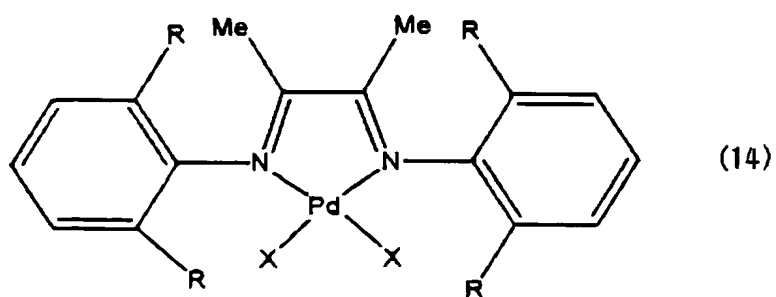
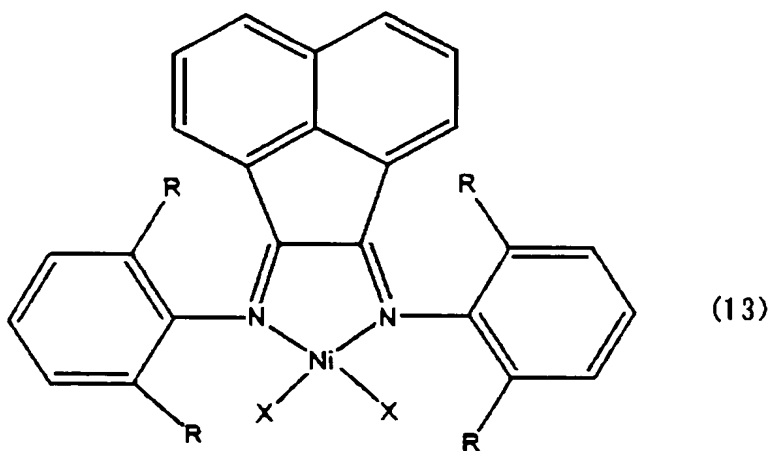
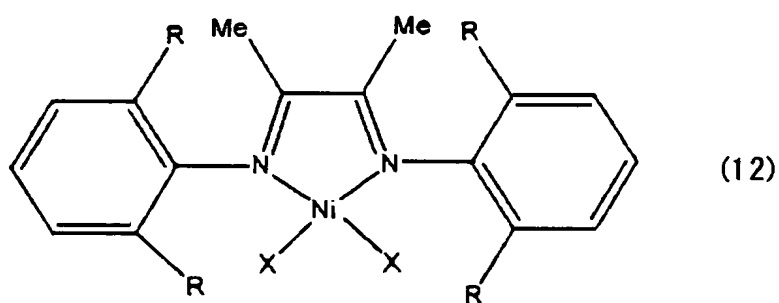
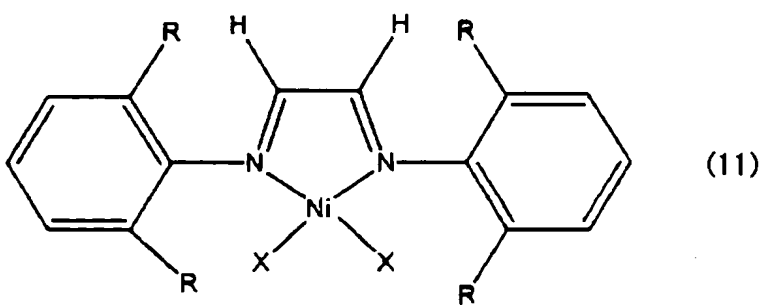
前記④のニッケル、パラジウム等のジイミン錯体と、アルミノキサン類からなる触媒において、ニッケル、パラジウム等のジイミン錯体としては、例えば、一般式 (11) ～ (14) で表される化合物などが挙げられる。

アルミノキサン類としては、例えば、メチルアルミノキサン、エチルアルミノキサン、ブチルアルミノキサン等が挙げられる。

一般式 (11) ～ (14)

【0056】

## 【化 13】



## 【0057】

(式中、XはClまたはメチル (Me) 基；Rは、メチル (Me) 基またはイソプロピル (iPr) 基を示し、同時に同じであっても異なっても良い。)



## 【0058】

反応溶媒としては、重合反応に対して不活性で、かつ重合時に液状の溶媒を用いるのが望ましく、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の飽和脂肪族炭化水素；シクロプロパン、シクロヘキサン等の飽和脂環式炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素等が挙げられる。

## 【0059】

ニッケル、パラジウム等のジイミン錯体の使用量は、プロピレン1モル当り、 $1 \times 10^{-6} \sim 0.1$ モル、好ましくは $5 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-2}$ モルであり、アルミノキサン類が $1 \times 10^{-6} \sim 0.1$ モル、好ましくは $5 \times 10^{-4} \sim 0.05$ モルである。

重合反応は、 $-100 \sim 90^\circ\text{C}$ の温度で $0.5 \sim 100$ 時間、好ましくは $-50 \sim 50^\circ\text{C}$ で $1 \sim 50$ 時間行われる。

## 【0060】

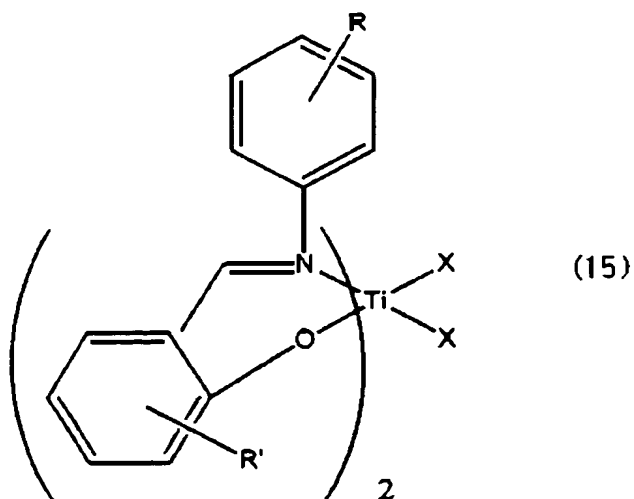
前記⑤のチタン、ジルコニウム、ハフニウム等のフェノキシイミン錯体と、アルミノキサン類からなる触媒において、チタン、ジルコニウム、ハフニウム等のフェノキシイミン錯体としては、例えば、一般式(15)に示すような化合物などが挙げられる。

アルミノキサン類としては、例えば、メチルアルミノキサン、エチルアルミノキサン、ブチルアルミノキサン等が挙げられる。

一般式(15)

## 【0061】

## 【化 14】



## 【0062】

(式中、R、R' はそれぞれ  $C_1 \sim 5$  のアルキル基で、X は F、Cl、Br 又は I を示す。)

反応溶媒としては、重合反応に対して不活性で、かつ重合時に液状な溶媒を用いるのが望ましく、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の飽和脂肪族炭化水素；シクロプロパン、シクロヘキサン等の飽和脂環式炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素等が挙げられる。

## 【0063】

チタン、ジルコニウム、ハフニウム等のフェノキシイミン錯体の使用量は、プロピレン 1 モル当り、 $1 \times 10^{-6} \sim 0.1$  モル、好ましくは  $5 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-2}$  モルであり、アルミノキサン類が  $1 \times 10^{-6} \sim 0.1$  モル、好ましくは  $5 \times 10^{-4} \sim 0.05$  モルである。

重合反応は、 $0 \sim 200^\circ\text{C}$  の温度で  $0.5 \sim 100$  時間、好ましくは  $50 \sim 150^\circ\text{C}$  で  $1 \sim 50$  時間行われる。

## 【0064】

前記⑥のチタン等のピロールイミン錯体と、アルミノキサン類からなる触媒において、チタン等のピロールイミン錯体としては、例えば、一般式 (16) に示すような化合物などが挙げられる。

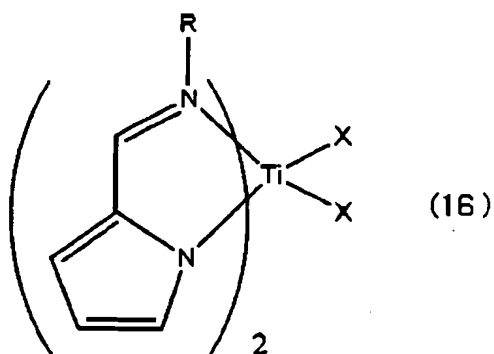
アルミノキサン類としては、例えば、メチルアルミノキサン、エチルアルミノ

キサン、ブチルアルミノキサン等が挙げられる。

一般式 (16)

【0065】

【化15】



【0066】

(式中、XはF、Cl、BrまたはIのハロゲン原子；RはC<sub>1</sub>～5のアルキル基またはフェニル基を示す。)

【0067】

反応溶媒としては、重合反応に対して不活性で、かつ重合時に液状な溶媒を用いるのが望ましく、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の飽和脂肪族炭化水素；シクロプロパン、シクロヘキサン等の飽和脂環式炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素等が挙げられる。

【0068】

チタン等のピロールイミン錯体の使用量は、プロピレン1モル当り、 $1 \times 10^{-6} \sim 0.1$ モル、好ましくは $5 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-2}$ モルであり、アルミノキサン類が $1 \times 10^{-6} \sim 0.1$ モル、好ましくは $5 \times 10^{-4} \sim 0.05$ モルである。

重合反応は、0～200℃で0.5～100時間、好ましくは50～150℃で1～50時間行われる。

【0069】

本発明のポリプロピレンは、上記の触媒を用いて製造することができるが、好ましくは①～③、特に好ましくは①の触媒を用いて製造することができる。①～

⑥の触媒を用いる場合、分子量調節剤として、水素、ジエチル亜鉛、Si-H結合含有化合物を添加することができる。また、①～⑥の触媒は、シリカ、アルミナ、ジルコニア、チタニア等の担体に担持して用いることができる。

#### 【0070】

本発明に係るポリプロピレンは、 $^{13}\text{C}$ -NMRで測定したラセミダイアド[r]値が0.51～0.88の範囲であれば、エチレン、 $\alpha$ -オレフィンまたはジオレフィンを用いて共重合したコポリマーを10モル%未満含有しても良い。 $\alpha$ -オレフィンとしては、炭素数4～8のオレフィン、例えば、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、ジオレフィンは、炭素数4～14のジオレフィン、例えば、ブタジエン、1,5-ヘキサジエン、1,7-オクタジエン、1,9-デカジエン等が挙げられる。

#### 【0071】

プロピレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体が10モル%以上含まれると、そもそもポリプロピレン系材料との親和性が低下する。ポリプロピレンと十分な親和性をもたせるには、プロピレンの単独重合体を用いることが好ましい。

#### 【0072】

本発明に係るポリプロピレンは、上記の方法で製造できるが、重量平均分子量(Mw)は、5,000～400,000が好ましく、特に好ましくは10,000～250,000である。分子量分布(Mw/Mn)は1.01～3.00、好ましくは1.1～2.5である。

#### 【0073】

### 2. 変性ポリプロピレン

本発明の変性ポリプロピレンは、 $^{13}\text{C}$ -NMRで測定したラセミダイアド[r]値が0.51～0.88の範囲にあるポリプロピレンを有機溶媒に溶解し、あるいは混練機中で、ラジカル反応開始剤の存在下、特定の変性剤1種以上と反応させて得ることができる。

#### 【0074】

上記有機溶媒としては、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ドデカン等の飽和脂肪族炭化水素；シクロプロパン

、シクロヘキサン等の飽和脂環式炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素等が挙げられる。

#### 【0075】

また、ラジカル反応開始剤としては、アゾビスイソブチロニトリル、2, 2-アゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル) などのアゾ系；過酸化ベンゾイル、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ-t-ブチルパーオキシヘキサンなどの過酸化物を使用することができる

#### 【0076】

変性剤としては、一般式 (3) で表される化合物として、(メタ) アクリル酸の他に、(メタ) アクリル酸の誘導体として、例えば、次のようなものが挙げられる。

#### 【0077】

メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、t-ブチルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、n-オクチルアクリレート、トリフェニルメチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、t-ブチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、n-オクチルメタクリレート、トリフェニルメチルメタクリレートなどのアルキルエステル；グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレートなどのグリシジルエステル；アクリル酸ナトリウム塩、アクリル酸カリウム塩、アクリル酸リチウム塩、メタクリル酸ナトリウム塩、メタクリル酸カリウム塩、メタクリル酸リチウム塩などの(メタ) アクリル酸のアルカリ金属塩；アクリル酸クロリド、アクリル酸ブロミド、 $\alpha$ -クロロメチルアクリレート、メタクリル酸クロリド、メタクリル酸ブロミド、 $\alpha$ -クロロメチルメタクリレートなど(メタ) アクリル酸のハロゲン化物；アクリルアミド、N, N-ジメチルアクリルアミド、N, N-ジイソプロピルアクリルアミド、メタクリルアミド、N, N-ジメチルメタクリルアミド、N, N-ジイソプロピルメタクリルアミド、N, N-ジメチルアミノエチルアクリレート、N, N-ジメチルアミノエチルメタクリレートなどのアミノ基含有

(メタ) アクリル酸誘導体; エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、1, 4-ブタンジオールジアクリレート、1, 6-ヘキサジオールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジプロピレングリコールジメタクリレート、1, 4-ブタンジオールジメタクリレート、1, 6-ヘキサジオールジメタクリレート、などのジ(メタ) アクリレート; 2-ヒドロキシエチルアクリレート、3-ヒドロキシプロピルアクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、トリメトキシシリルプロピルアクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、2-メトキシエチルメタクリレート、トリメトキシシリルプロピルメタクリレートなどのOH基又はアルコキシ基含有(メタ) アクリル酸誘導体; 2-イソシアナートエチルメタクリレート、2-イソシアナートエチルアクリレートなどのイソシアナート基含有(メタ) アクリル酸誘導体; エチレングリコールメタクリレートホスフェート、2-メタクリロキシエチルホスホリルコリン、等のP含有(メタ) アクリル酸誘導体が挙げられる。さらに、他のP含有(メタ) アクリル酸誘導体としては、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{Cl})-\text{O}-\text{PO}(\text{OH})_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{PO}(\text{OH})-\text{O}-\text{NH}_3(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})$ 、なども挙げられる。

#### 【0078】

本発明において、一般式(3)で表される化合物としては、アクリル酸、メタクリル酸、又はそれらのアルキルエステル、グリシジルエステル、及びOH基又はアルコキシ基含有(メタ) アクリル酸誘導体が好ましい。

#### 【0079】

また、一般式(4)で表される化合物としては、例えば、次のようなものが挙げられる。

アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのニトリル化合物; 塩化ビニル、臭化ビニル、ふっ化ビニル、よう化ビニル、塩化ビニリデン、ビニルスルホン酸ナトリウム塩、ビニルスルホン酸カリウム塩、ビニルスルホン酸リチウム塩、メ

チルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、ビニルピリジン、N-ビニルピリジン、ビニルピロリドン、アクロレイン、メチルビニルケトン、イソブチルビニルケトン、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ビニルトリメチルシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルアセトアミド、N-ビニルアセトアミド、アリルクロリドなどのビニル化合物；スチレン、ヒドロキシスチレン、アミノスチレン、ジビニルベンゼン、ビニル安息香酸、シアノスチレン、ニトロスチレン、クロロメチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、p-メチルスチレン、アセトキシスチレン、p-ジメチルアミノメチルスチレンなどのスチレン誘導体；マレイン酸、シトラコン酸、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル等の不飽和ジカルボン酸が挙げられる。

本発明において、一般式（4）の化合物としては、スチレン誘導体が特に好ましい。

#### 【0080】

ポリプロピレンを変性するには、ポリプロピレンをヘプタンやキシレンなどの有機溶媒に溶解するか混練機中で、必要に応じて、窒素雰囲気下において、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエートなどのラジカル反応開始剤の存在下、変性剤と反応させる。

#### 【0081】

本発明の変性ポリプロピレンにおいては、変性剤は、ポリプロピレン主鎖に対してグラフト結合している。変性剤が2ヶ所以上に導入された場合は、主鎖のポリプロピレンに変性剤がランダムにペンダント構造として導入されたものとなる。

#### 【0082】

例えば、ポリプロピレン主鎖の1ヶ所に、変性剤モノマーが1つ結合した場合は、n又はm=1のユニットが1つ結合した変性ポリプロピレンとなり、ポリプロピレン主鎖の3ヶ所に、変性剤モノマーが1つずつ結合した場合は、n又はm=1のユニットが3つ結合した変性ポリプロピレンとなる。また、ポリプロピレン主鎖の10ヶ所（ユニット）が変性され、そのうちn又はm=1のユニットが2ヶ所、n又はm=2のユニットが3ヶ所、n又はm=3のユニットが4ヶ所の

場合、 $n$  又は  $m$  の合計が  $2 + 6 + 12 = 20$  の変性量の変性ポリプロピレンとなる。

本発明において、変性量は  $1 \sim 500$  であり、好ましくは  $1 \sim 400$ 、より好ましくは  $1 \sim 300$  である。

#### 【0083】

通常は変性剤 1 種を用いるが、2 種以上を用いることもできる。2 種以上を用いる場合、一般式 (3) で表される化合物、或いは一般式 (4) で表される化合物のいずれかの群から 2 種以上を選択する。さらに、2 種以上の変性剤を予め混合してからポリプロピレンと反応させてもよいし、2 段或いはそれ以上の多段で反応させてもよい。

#### 【0084】

変性反応は、 $50 \sim 200^\circ\text{C}$ 、好ましくは  $60 \sim 160^\circ\text{C}$  で行う。また、反応時間は 0.5 時間以上、特に  $1 \sim 10$  時間が好ましい。反応時間が長いほど、ポリプロピレンの変性剤の導入量が向上する。通常は 1 段階で変性反応させるが、2 段階以上の多段で反応させてもよい。

#### 【0085】

上記の方法により、 $^{13}\text{C}$ -NMR で測定したラセミダイアド  $[r]$  値が  $0.51 \sim 0.88$  の範囲にあるポリプロピレンを前記一般式 (1) 又は (2) で表されるユニットで変性したポリプロピレンを製造することができる。

#### 【0086】

この変性ポリプロピレンは、ラセミダイアド  $[r]$  値が  $0.51$  以上のシンジオタクチック・ポリプロピレンをベースポリマーとするため、ポリプロピレンとの良好な親和性を維持しつつ、熱的安定性が高く、しかも、ラセミダイアド  $[r]$  値が  $0.88$  以下であるため、溶剤への溶解性が高いという特徴を有している。

#### 【0087】

本発明の変性ポリプロピレンは、ポリプロピレンと他のポリマーとの相溶化剤、塗料、表面改質剤、プライマー、インキ、接着剤或いはコーティング剤などとして使用することができる。特に好ましい用途は、塗料、表面改質剤、プライマ



一、或いはコーティング剤である。

#### 【0088】

##### 【実施例】

以下に実施例を示して、本発明を更に具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例により何ら限定されるものではない。

なお、本実施例、比較例中のポリマーの分析は、次に示す評価方法に基づいて行った。

#### 【0089】

##### (1) 分子量の測定

分子量の測定は、W a t e r s 社製 G P C (ゲルパーミエーションクロマトグラフィー) モデル 150 を用いた。その測定条件は、溶媒が  $\alpha$ -ジクロロベンゼン、測定温度が 135℃、溶媒流速が 1.0 ml/分である。カラムは、東ソー社製の単分散ポリスチレン標準試料を用い、ポリスチレンの検量線を求め、これによりユニバーサル法でポリプロピレンの検量線を作成し、ポリプロピレンの分子量を測定した。

#### 【0090】

##### (2) 立体規則性の測定

$^{13}\text{C}$ -NMR は、V a r i a n 社製 X L-200 型 NMR (P F T パルスフーリエ変換装置付き) を用い、50 MHz、120℃、パルス幅  $8.2\mu\text{s}\pi/3$ 、パルス間隔 4 秒、積算回数 5000 の条件で、立体規則性を測定した。試料は、トリクロロベンゼンとベンゼン (2:1) の混合溶液に溶解して調整した。

#### 【0091】

(3) ポリプロピレンへの変性剤導入量 (官能基の数/ポリプロピレン 1 分子) の測定

赤外線吸収スペクトル (I R) 測定により、吸収ピークの解析により導入量を測定した。I R 測定には、日本分光社製の F T/I R-470 を用いて、フィルム状にしたポリマーを使用した。これにより、n 又は m の合計数に相当する官能基数が測定される。

#### 【0092】

## [実施例 1]

## (1) プロピレンの重合

十分に窒素置換された撹拌機をついた 2 l の 4 つ口フラスコに、トルエン 150 ml と 2 mol/l のジエチルアルミニウムクロライドのトルエン溶液 100 ml を入れ、プロピレン 8.3 mol を導入した後、撹拌しながら  $-80^{\circ}\text{C}$  に冷却した。

次に、 $-80^{\circ}\text{C}$  を維持したまま、0.1 mol/l のトリス (2-メチル-1,3-ブタンジオナト) バナジウムのトルエン溶液 20 ml を加え、重合を開始した。15 時間重合後、撹拌を停止し、 $-78^{\circ}\text{C}$  に冷却した 2 l のエタノール-塩酸溶液に反応液を注いだ。生成したポリマーを 1 l のエタノールで 5 回洗浄し、室温で減圧乾燥し、27 g のポリマーを得た。

得られたポリマーを GPC で分析したところ、重量平均分子量 ( $M_w$ ) が 68,000、重量平均分子量と数平均分子量の比 ( $M_w/M_n$ ) が 1.5 であった。さらに得られたポリマーの立体規則性を  $^{13}\text{C}$ -NMR で分析したところ、ラセミダイアド [r] 値は、0.79 であった。

プロピレンの重合条件、重合して得られたポリマーの分析結果を表 1 に示す。

【0093】

【表 1】

	触媒 (mmol)	助触媒 (mmol)	電子供与体 (mmol/l)	温度 (°C)	時間 (h)	収量 (g)	Mw × 10 <sup>-4</sup>	Mw/ Mn	[ $\eta$ ]
実施 例 1	V(mbd) <sub>3</sub> /(2.0)	Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Cl/(200)	—	-80	15	27	6.8	1.5	0.79
2	V(mbd) <sub>3</sub> /(3.5)	Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Cl/(45)	—	-60	3	44	5.3	1.2	0.8
3	V(mbd) <sub>3</sub> /(3.5)	Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Cl/(60)	—	-50	2	81	4.4	1.4	0.78
4	V(mbd) <sub>3</sub> /(0.7)	Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Cl/(60)	フタル酸ジイソプロピル (12)	-60	8	46	13	1.4	0.8
5	V(mbd) <sub>3</sub> /(3.5)	Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Cl/(60)	ジエチルエーテル/(6.0)	-60	2	73	6.8	1.2	0.77
6	V(mbd) <sub>3</sub> /(3.5)	Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Cl/(60)	テトラヒドロピラン/(7.0)	-50	1	56	6.9	1.5	0.77
7	V(mbd) <sub>3</sub> /(0.5)	Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Cl/(50)	—	-78	3	52	8.8	1.4	0.82
8	V(mbd) <sub>3</sub> /(1.0)	Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Cl/(30)	3-プロポキシベンゾ/(12)	-60	8	56	9.9	1.7	0.81
9	V(acac) <sub>3</sub> /(5.0)	Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Cl/(250)	—	-78	3	9.4	2.6	1.1	0.81
10	V(acac) <sub>3</sub> /(5.0)	Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Cl/(50)	—	-65	10	24	14	1.2	0.8
11	V(acac) <sub>3</sub> /(5.0)	Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Cl/(50)	—	-48	2	19	6.2	1.4	0.8
12	V(acac) <sub>3</sub> /(5.0)	Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Cl/(50)	メタノール/(5.0)	-78	15	43	10	1.1	0.79
13	V(acac) <sub>3</sub> /(10)	Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Br/(50)	—	-78	8.5	5.2	1	1.2	0.66
14	V(acac) <sub>3</sub> /(10)	Al(i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> Cl/(50)	—	-78	15	19	14	1.1	0.7
15	V(acac) <sub>3</sub> /(1.0)	Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>1.5</sub> Cl <sub>1.5</sub> /(30)	—	-60	8	43	10	1.7	0.82
16	V(acac) <sub>3</sub> /(5.0)	Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /(50)	—	-78	8	9.7	3.7	2	0.82
17	VCl <sub>4</sub> /(2.0)	Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /(20)	アニソール/(5.0)	-70	2	15	5.7	1.8	0.87
18	VCl <sub>4</sub> /(5.0)	Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> /(50)	—	-60	15	8.2	1.3	2	0.65

【0094】

【表 2】

	触媒 (mmol)	助触媒 (mmol)	電子供与体 (mmol/l)	温度 (°C)	時間 (h)	収量 (g)	Mw $\times 10^4$	Mw/ Mn	[ $\eta$ ]
実施 例 19	$\text{VCl}_4/(10.0)$	$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_{1.5}\text{Cl}_{1.5}/(50)$	—	-78	2.5	57	2.6	1.7	0.83
20	$\text{VOCl}_3/(0.2)$	$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_{1.5}\text{Cl}_{1.5}/(5)$	—	-70	3	54	3.8	2.1	0.84
21	$\text{t-BuNSiMe}_2\text{FluTiMe}_2/(0.002)$	$\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3/(0.004) + \text{Al}(\text{n-C}_8\text{H}_{17})_2\text{Cl}/(0.04)$	—	40	1	9.6	8.6	1.6	0.75
22 <sup>a)</sup>	$\text{t-BuNSiMe}_2\text{FluTiMe}_2/(0.001)$	Dry-MMAO/(8.0)	—	0	1	5.7	19	1.3	0.79
23	$\text{V}(\text{mtd})_3/(0.7)$	$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}/(60)$	フタル酸ジイソプロピル(12)	-60	8	46	13	1.4	0.80
24~ 37	実施例 23 と同じ								

比較 例 1	$\text{Me}_2\text{C}(\text{CpFlu})\text{ZrMe}_2/(0.001)$	$\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3/(0.004) + \text{Al}(\text{n-C}_8\text{H}_{17})_2\text{Cl}/(0.04)$	—	60	2	4.3	9.4	1.8	0.94
2 <sup>b)</sup>	$\text{MgCl}_2$ 担持Ti触媒	$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	フタル酸ジブチル	70	1	190.8	14.2	5.7	0.01

a) Dry-MMAO: トリイソブチルアルミニウムをトルエンなどの有機溶媒を用いて直接水と反応させて得られるイソブチルアルモキサン(MMAO)において、未反応のトリイソブチルアルミニウムを除去して精製し、乾燥したアルモキサン。

b) 触媒、助触媒は特開昭63-264607号の実施例 1 に記載の方法で製造し、同公報の応用例 1 により、ポリプロピレンを重合した。

【0095】

## (2) ポリプロピレンへの変性剤の導入

重合により得られたポリプロピレン 2 g に対して、事前に窒素バブリングしたキシレン 20 g を添加し、攪拌機でポリプロピレンが完全に溶解するまで室温で攪拌した。

窒素雰囲気下、メチルメタクリレート 1.0 g、及びラジカル反応開始剤の *t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート 0.05 g を加え、2 分間混合した後、オイルバスを用いて反応系を加熱し、系内温度が 60℃ に到達後、3 時間攪拌を続けた。

その後、オイルバスを下げ、直ちに室温のキシレンを 50 ml 加えた。このキシレン溶液を 600 ml のメタノールに注ぎ、ポリマーを沈殿させた後、当該ポリマーを取り出し、150 ml のヘプタンに溶解した。このヘプタン溶液を分液ロートに移し、50 ml のメタノールを加えて、分液ロートをよく振り、静置、分液を行った。この操作を 3 回繰り返した後、ヘプタン層のみを回収し、十分乾燥することにより、ポリマーを得た。

### 【0096】

得られたポリマーを IR 測定したところ、 $1730\text{ cm}^{-1}$  付近にエステルに由来する吸収ピークが観測された。その吸収強度から、ポリプロピレンへの変性剤の導入量を求めたところ、15 個/鎖 ( $n=15$ ) であることが明らかとなった。

また、 $^1\text{H-NMR}$  を測定したところ、3.5 ppm 付近にメチルエステルのメトキシプロトンに由来するピークが観測された。これらの NMR 分析、IR 分析の結果から、メチルメタクリレートユニットがポリプロピレン鎖に導入されていることが確認された。

ポリプロピレンの変性条件、得られた変性ポリマー中の変性剤の導入量を表 3 に示す。

### 【0097】

【表 3】

	変性剤/(g)	ラジカル開始剤/(g)	溶媒/(g)	温度 (°C)	時間 (h)	導入手量 <sup>a)</sup> (mol/mol-PP)
実施 例 1	メチルメタクリレート/(1.0)	ｔ-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート/(0.05)	キシレン (20)	60	3.0	15.0
2	メチルメタクリレート/(0.5)	ｔ-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート/(0.05)	デカン(5)	93	5.0	4.6
3	メチルメタクリレート/(0.1)	2,5-ジメチル-2,5-ジ-ｔ-ブチルパーオキシヘキサン /(0.01)	キシレン (20)	136	2.0	1.0
4	アクリルニトリル/(0.1)	ｔ-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート/(0.05)	ヘキサン (10)	60	3.0	1.7
5	アクリルアミド/(0.2)	ｔ-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート/(0.05)	トルエン (10)	93	4.0	2.6
6	シクロヘキシルアクリレート/(0.5)	アゾビスイソブチロニトリル/(0.05)	ヘキサン (20)	60	5.0	8.6
7	ヘキサノールジメタクリレート/(0.2)	ｔ-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート/(0.05)	キシレン (20)	93	4.0	1.5
8	ヘキサノールジメタクリレート/(0.5)	2,5-ジメチル-2,5-ジ-ｔ-ブチルパーオキシヘキサン /(0.05)	ドデカン(20)	196	4.0	1
9	ヘキサノールジメタクリレート/(0.8)	2,5-ジメチル-2,5-ジ-ｔ-ブチルパーオキシヘキサン /(0.05)	デカン(5)	138	5.0	1.9
10	ポリエチレングリコールジメタクリレート /(1.0)	2,5-ジメチル-2,5-ジ-ｔ-ブチルパーオキシヘキサン /(0.05)	デカン(10)	138	10	1.5
11	ジメチルアミノエチルアクリレート/(1.0)	ｔ-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート/(0.05)	デカン(20)	60	4.0	1.2
12	ポリプロピレングリコールジメタクリレート /(1.0)	ｔ-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート/(0.05)	ヘプタン (20)	93	3.0	1.1
13	2-イソシアナートエチルメタクリレート /(0.5)	ｔ-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート/(0.05)	オクタン(20)	93	10	1.3
14	イソブチルメタクリレート/(0.5)	ｔ-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート/(0.05)	ヘプタン (20)	93	4.0	12
15	イソブチルメタクリレート/(0.4)	ｔ-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート/(0.05)	キシレン (20)	93	4.0	6.7

a) ポリプロピレン1分子当りの変性剤の導入手量(ポリプロピレン1分子当りに導入された変性剤n又はmの合計数)

【0098】

【表 4】

	変性剤/(g)	ラジカル開始剤/(g)	溶媒/(g)	温度 (°C)	時間 (h)	導入量 (mol/mol-PP)
実施 例16	イソブチルメタクリレート/(0.5)	アゾビスイソブチロニトリル/(0.05)	ヘキサン(20)	60	5.0	2.6
17	p-アセトキシスチレン/(0.5)	2,5-ジメチル-2,5-ジ-tert-ブチルパーオキシヘキサン /(0.05)	デカン(20)	138	5.0	1.7
18	p-メチルスチレン/(1.0)	アゾビスイソブチロニトリル/(0.05)	ヘキサン(20)	60	8.0	3.2
19	p-メチルアミノメチルスチレン/(0.5)	アゾビスイソブチロニトリル/(0.05)	オクタン(20)	60	5.0	1.5
20	ビニルピリジン/(0.8)	tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート/(0.05)	トルエン(10)	93	4.0	1.3
21	ビニルピリドン/(0.5)	tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート/(0.05)	ヘプタン(10)	93	5.0	1.1
22	酢酸ビニル/(0.5)	tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート/(0.05)	ヘプタン(10)	60	5.0	1.0
23 <sup>b)</sup>	イソブチルメタクリレート/(1.5)	tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート/(計0.06)	デカン(5)	81	計9	39
24 <sup>c)</sup>	イソブチルメタクリレート/(計1.5)	tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート/(0.05)→ 2,5-ジメチル-2,5-ジ-tert-ブチルパーオキシヘキサン /(0.05)	キシレン(20)	81→ 138	4.0→ 4.0	53
25	アクリル酸/(1.0)	tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート/(計0.06)	トルエン(10)	93	4.0	5.1
26	メタクリル酸/(1.0)	アゾビスイソブチロニトリル/(0.05)	オクタン(20)	60	4.0	1.4
27	ブタンジオールジアクリレート/(0.4)	tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート/(0.05)	デカン(20)	60	3.0	8.1
28	エチレンジグリコールジメタクリレート /(2.0)	tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート/(0.2)	オクタン(20)	93	4.0	22

b) ラジカル反応開始剤のtert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエートを0.02g添加し、3時間反応させる操作を3回繰り返した。

c) イソブチルメタクリレート0.5gとtert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート0.05gを添加し、81°Cで反応させた後、

【0099】

【表 5】

	変性剤/(g)	ラジカル開始剤/(g)	溶媒/(g)	温度 (°C)	時間 (h)	導用量 (mol/mol-PP)
実施 例 29	グリンジルメタクリレート/(2.0)	t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート/(0.2)	キシレン(20)	93	2.0	3.3
30	ヒドロキシエチルメタクリレート/(0.8)	t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート/(0.2)	デカン(10)	93	4.0	7.2
31 <sup>d)</sup>	ブタンジオールジアクリレート/(0.5)→グリ ンジルメタクリレート/(1.0)	t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート/(0.05) →2,5-ジメチル-2,5-ジ-tert-ブチルパーオキシヘキサン /(0.05)	デカン(20)	93→ 138	2.0→ 3.0	12
32 <sup>e)</sup>	ヒドロキシエチルメタクリレート/(1.5)+ブタ ンジオールジアクリレート/(1.0)	2,5-ジメチル-2,5-ジ-tert-ブチルパーオキシヘキサン /(0.05)	デカン(20)	138	4.0	23
33 <sup>f)</sup>	アクリル酸/(0.5)+マレイン酸/(1.5)	2,5-ジメチル-2,5-ジ-tert-ブチルパーオキシヘキサン /(0.05)	デカン(20)	138	6.0	4.2
34	マレイン酸/(1.0)	t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート/(0.05)	デカン(20)	93	3.0	2.6
35	n-ブチルアクリレート/(2.0)	t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート/(0.1)	デカン(25)	106	4.0	252
36	n-ブチルアクリレート/(1.0)	t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート/(0.08)	キシレン(30)	106	2.0	121
37	エチレングリコールメタクリレートホス フェート/(0.2)	t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート/(0.05)	デカン(20)	106	2.0	3.5
比較 例 1	メチルメタクリレート/(1.0)	t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート/(0.05)	キシレン(20)	60	3.0	~0
2	メチルメタクリレート/(1.0)	t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート/(0.05)	トルエン(15)	93	5.0	~0

d) ブタンジオールジアクリレート 0.5g と t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート 0.05g を加え、93°C で 2 時間反応させた後、グリンジルメタクリレート 1.0g と 2,5-ジメチル-2,5-ジ-tert-ブチルパーオキシヘキサン 0.05g を加え、138°C で 3 時間反応させた。導用量は両変性剤合計の値を示した。

e) ヒドロキシメタクリレート 1.5g、ブタンジオールジアクリレート 1.0g、及び 2,5-ジメチル-2,5-ジ-tert-ブチルパーオキシヘキサン 0.05g を添加し、138°C で 4 時間反応させた。導用量は両変性剤合計の値を示した。

f) アクリル酸 0.5g、及びマレイン酸 1.5g に対して、2,5-ジメチル-2,5-ジ-tert-ブチルパーオキシヘキサン 0.05g を添加し、138°C で 6 時間反応させた。導用量は両変性剤合計の値を示した。

【0100】

## (3) 変性ポリプロピレンの評価



得られたメタクリル酸メチル変性ポリプロピレンについて、有機溶剤への溶解性及びポリプロピレンに対する親和性を以下の手法にて評価した。

#### 【0101】

##### (3-1) 有機溶剤への溶解性

50 ml の三角フラスコに 20 ml のトルエン及び実施例 1 で得られたポリマー 1 g を加え、室温で 5 時間攪拌したところポリマーは完全に溶解し、本発明の変性ポリプロピレンは有機溶剤に高い溶解性を示すことが分かった。

#### 【0102】

##### (3-2) ポリプロピレンに対する親和性

ポリプロピレン製板の上に実施例 1 で得られたポリマーのトルエン溶液を室温で塗布し、100℃で1時間乾燥した。JIS K-5400に従って、碁盤目テープ法を行ったところ、ひとつも剥がれなかったことから、本発明の変性ポリプロピレンは、ポリプロピレンに良好な接着性を示し、親和性が良いことが分かった。

#### 【0103】

##### [実施例 2～37]

実施例 1 と同様にして、表 1、2 に示す条件でプロピレンの重合を行い、表 3～5 に示す条件でポリプロピレンを各種変性した。

この際、実施例 23 では、ラジカル反応開始剤の *t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエートを 0.02 g 添加し、3 時間反応させる操作を 3 回繰り返した。

一方、実施例 24 では、イソブチルメタクリレート 0.5 g と *t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート 0.05 g を添加し、81℃で反応させた後、イソブチルメタクリレート 1.0 g と 2,5-ジメチル-2,5-ジ-*t*-ブチルパーオキシヘキサノ 0.05 g を加えて、138℃で反応させた。導入量は両変性剤合計の値を示した。

実施例 31 では、ブタンジオールジアクリレート 0.5 g と *t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート 0.05 g を加え、93℃で 2 時間反応させた後、グリシジルメタクリレート 1.0 g と 2,5-ジメチル-2,5-ジ-*t*-

ブチルパーオキシヘキサン 0.05 g を加え、138℃で3時間反応させた。導入量は両変性剤合計の値を示した。

また、実施例 32 では、ヒドロキシメタクリレート 1.5 g、ブタンジオールジアクリレート 1.0 g、及び 2,5-ジメチル-2,5-ジ-*t*-ブチルパーオキシヘキサン 0.05 g を添加し、138℃で4時間反応させた。導入量は両変性剤合計の値を示した。

さらに、実施例 33 では、アクリル酸 0.5 g 及びマレイン酸 1.5 g に対して、2,5-ジメチル-2,5-ジ-*t*-ブチルパーオキシヘキサン 0.05 g を添加し、138℃で6時間反応させた。導入量は両変性剤合計の値を示した。

プロピレンの重合条件、重合で得られたポリマーの分析結果を表 1～2 に示し、ポリプロピレンへの各種変性剤の導入条件、この結果得られたポリマーの分析結果を表 3～5 に示す。

#### 【0104】

実施例 2～37 で得られた変性ポリマーについて有機溶剤への溶解性の評価を実施例 1 と同様に行ったところ、全ての変性ポリマーにおいて完全に溶解し、本発明の変性ポリプロピレンは有機溶剤に高い溶解性を示すことが分かった。

また、ポリプロピレンに対する親和性についても実施例 2～37 の全ての変性ポリマーにおいて実施例 1 と同様に評価したところ、ひとつも剥がれなかったことから、本発明の変性ポリプロピレンは、ポリプロピレンに良好な接着性を示し、親和性が良いことが分かった。

なお、実施例で使用された全てのベースポリマーにおいて、ラセミペンタッド [r r r r] の値は、0.50 未満であった。

#### 【0105】

##### [比較例 1～2]

比較例 1 は、プロピレンの重合触媒を比較用触媒に変えた以外は実施例 1 と同様にして、表 2 に示す条件でプロピレンの重合を行った。得られたポリプロピレンは、ヘプタンにほとんど溶解しなかったが、表 5 に示す条件でポリプロピレンとメチルメタクリレートとの反応を試みたものである。

また、比較例 2 は、特開昭 63-264607 号公報の実施例 1 に従って調製

した触媒を用い、添加する水素量を 1500 ml にした以外は同公報の応用例 1 と同様にしてプロピレンを重合後、表 5 に示す条件で変性反応を試みたものである。

プロピレンの重合条件、重合で得られたポリマーの分析結果を表 2 に、ポリプロピレンへの変性剤の導入条件、得られたポリマーの分析結果を表 5 に示す。

また、比較例 1 及び 2 で得られたポリマーも実施例と同様に評価したところ、溶剤に不溶であり、接着性も著しく低かった。

#### 【0106】

表 1～5 から明らかなように、実施例 1～37 で得られたポリマーは、ラセミダイアド  $[r]$  値が 0.51～0.88 の範囲にあり、また、重量平均分子量 ( $M_w$ ) が 5,000～400,000 の範囲で、重量平均分子量／数平均分子量比 ( $M_w/M_n$ ) が 1.01～3.0 の範囲であり、さらに、ポリプロピレン 1 分子あたりの変性剤の導入量は、1.0～252 個／鎖の範囲であった。実施例 1～37 で得られた変性ポリマーは、ポリプロピレン系材料との親和性が高く、溶剤への溶解性が良好である。

#### 【0107】

一方、比較例 1 で得られたポリマーは、重量平均分子量 ( $M_w$ ) が 94,000、重量平均分子量／数平均分子量比 ( $M_w/M_n$ ) が 1.8 であるものの、ラセミダイアド  $[r]$  値が 0.94 で、ポリプロピレン 1 分子あたりの変性剤の導入量は、ほぼ 0 個／鎖であり、全く変性されていないことが分かる。

さらに、比較例 2 で得られたポリマーは、ラセミダイアド  $[r]$  の値は、0.01 であり、比較例 1 と同様に、ポリプロピレン 1 分子あたりの変性剤の導入量は、ほぼ 0 個／鎖であり、ほとんど変性されていないことが分かる。

比較例 1、2 で得られたポリマーは、溶剤に対する溶解性が低く、熱的安定性、ポリプロピレン系材料との親和性のバランスが不十分であった。

#### 【0108】

##### 【発明の効果】

本発明の変性ポリプロピレンは、 $^{13}\text{C}$ -NMR で測定したラセミダイアド  $[r]$  値が 0.51～0.88 の範囲にあるポリプロピレン 1 分子あたり、特定の

変性剤を反応させて結合しているため、ポリプロピレン系材料との親和性、熱的安定性、及び溶剤に対する溶解性のバランスが優れているという効果を発揮する。

したがって、本発明の変性ポリプロピレンは、塗装や接着、印刷が容易で、溶剤に対する溶解性が高いため、塗料、表面改質剤、プライマー、或いはコーティング剤として好適であり、その工業的価値は極めて大きい。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ラセミダイアド [r] が特定範囲にあるポリプロピレンを、(メタ)アクリル酸、その誘導体、或いはスチレン誘導体などの化合物で変性し、ポリプロピレン系材料への親和性、熱的安定性、更には有機溶剤に対する溶解性をバランスよく向上させた変性ポリプロピレン及びその製造方法を提供する。

【解決手段】  $^{13}\text{C}$ -NMRで測定したラセミダイアド [r] 値が0.51～0.88の範囲にあるポリプロピレンを、(メタ)アクリル酸、その誘導体、スチレン誘導体などの化合物(変性剤)と反応させた変性ポリプロピレン; ラセミダイアド [r] 値が前記範囲にあるポリプロピレンを、ラジカル反応開始剤の存在下、前記変性剤の1種または2種以上と反応させることを特徴とする変性ポリプロピレンの製造方法。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 1 9 1 2 8 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 2 2 1 6 2 7 ]

1. 変更年月日

2 0 0 0 年 1 0 月 2 0 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都港区海岸一丁目 1 6 番 1 号

氏 名

東燃化学株式会社